

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-243881

(43)Date of publication of application : 14.09.1998

(51)Int.Cl.

A47J 36/02
A47J 27/00
A47J 37/00
A47J 37/08
A47J 37/10
A47J 37/12
A47J 41/00
B02C 18/08
C08F216/04
C08F216/18
C08F220/04
C08F220/22
C08F224/00
C09D129/02
C09D129/10
C09D133/02
C09D133/04
C09D137/00
F24C 1/00

(21)Application number : 09-053660

(22)Date of filing : 07.03.1997

(71)Applicant : DAIKIN IND LTD

(72)Inventor : ARAKI TAKAYUKI
TANAKA YOSHITO
KUMEGAWA MASAHIRO
OKA NORITOSHI
SHIMIZU TETSUO

(54) COMPOSITE MATERIAL FOR COOKING APPLIANCE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composite material for cooking appliance which is excellent in heat resistance, adhesion-proofness, and water repellency, and for which a film of a high hardness being excellent in abrasion resistance, scratch resistance, transparency and water repellency, is firmly bonded on a base material.

SOLUTION: This composite material for cooking appliance is equipped with a film wherein particles of a functional group-containing fluoroethylene polymer A which is obtained by copolymerizing a functional group-containing fluoroethylene monomer having at least one kind of a hydroxy group, a carboxyl group, a carboxylic acid salt and a carboxyester group, and a fluorine-containing ethylene monomer having no functional group, are dispersed in a metallic oxide B layer, on the surface of a base material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-243881

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月14日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
A 4 7 J 36/02		A 4 7 J 36/02
27/00		27/00
37/00		37/00
37/08		37/08
37/10		37/10
審査請求 未請求 請求項の数42 O L (全 27 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願平9-53660	(71) 出願人	000002853 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
(22) 出願日	平成9年(1997) 3月7日	(72) 発明者	荒木 孝之 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
		(72) 発明者	田中 義人 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
		(74) 代理人	弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 調理機器用複合材

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性、非粘着性、撥水性に優れ、かつ耐摩耗性、耐傷付き性、透明性、撥水性に優れた高硬度な被膜が強固に基材に接着されている調理機器用複合材を提供する。

【解決手段】 ヒドロキシ基、カルボキシル基、カルボン酸塩およびカルボキシエステル基のうちの少なくとも1種を有している官能基含有含フッ素エチレン性単量体と官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体を共重合してえられる官能基含有含フッ素エチレン性重合体

(A) の微粒子が、金属酸化物 (B) 層中に分散している被膜を基材表面に有する調理機器用複合材。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ヒドロキシシル基、カルボキシ基、カルボン酸塩、カルボキシエステル基およびエポキシ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する官能基含有含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体0.05～50モル%と(b)前記の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体50～99.95モル%とを共重合してなる官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の微粒子が金属酸化物(B)層中に分散している被膜を基材表面に有する調理機器用複合材。

【請求項2】 前記官能基含有含フッ素エチレン性単量体(a)が式(1)：



(式中、Yは-CH₂OH、-COOH、カルボン酸塩、カルボキシエステル基またはエポキシ基、XおよびX¹は同じかまたは異なり水素原子またはフッ素原子、R_fは炭素数1～40の2価の含フッ素アルキレン基、炭素数1～40の含フッ素オキシアルキレン基、炭素数1～40のエーテル基を含む含フッ素アルキレン基または炭素数1～40のエーテル結合を含む含フッ素オキシアルキレン基を表す)で示される少なくとも1種の官能基含有含フッ素エチレン性単量体である請求項1記載の調理機器用複合材。

【請求項3】 前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体(b)が、テトラフルオロエチレンである請求項1または2記載の調理機器用複合材。

【請求項4】 前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体(b)が、テトラフルオロエチレン85～99.7モル%と式(2)：



(式中、R_f¹はCF₃またはOR_f²(R_f²は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基)で示される単量体0.3～15モル%との混合単量体である請求項1または2記載の調理機器用複合材。

【請求項5】 前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体(b)が、テトラフルオロエチレン40～80モル%とエチレン20～60モル%とその他の共重合可能な単量体0～15モル%との混合単量体である請求項1または2記載の調理機器用複合材。

【請求項6】 前記金属酸化物(B)がケイ素の酸化物である請求項1～5のいずれかに記載の調理機器用複合材。

【請求項7】 前記金属酸化物(B)がアルミニウムの酸化物である請求項1～5のいずれかに記載の調理機器用複合材。

【請求項8】 前記金属酸化物(B)がチタニウムの酸化物である請求項1～5のいずれかに記載の調理機器用複合材。

【請求項9】 前記基材が金属系基材である請求項1～

8のいずれかに記載の調理機器用複合材。

【請求項10】 前記基材がガラス基材である請求項1～8のいずれかに記載の調理機器用複合材。

【請求項11】 前記基材が合成樹脂基材である請求項1記載の調理機器用複合材。

【請求項12】 前記基材が陶磁器である請求項1記載の調理機器用複合材。

【請求項13】 請求項1～12のいずれかに記載の調理機器用複合材を用いてなる調理機器。

【請求項14】 請求項1～12のいずれかに記載の調理機器用複合材を用いてなる加熱調理機器。

【請求項15】 請求項1～12のいずれかに記載の調理機器用複合材を用いてなるホットプレート。

【請求項16】 請求項3または4記載の調理機器用複合材を金属製加熱面に用いてなるホットプレート。

【請求項17】 請求項4記載の調理機器用複合材をガラス製の蓋に用いてなるホットプレート。

【請求項18】 請求項1～12のいずれかに記載の調理機器用複合材を用いてなるオープンレンジ。

【請求項19】 請求項3または4記載の調理機器用複合材を金属製内面に用いてなるオープンレンジ。

【請求項20】 請求項3または4記載の調理機器用複合材をクッキングプレートに用いてなるオープンレンジ。

【請求項21】 請求項4記載の調理機器用複合材をガラス製の扉に用いてなるオープンレンジ。

【請求項22】 請求項1～12のいずれかに記載の調理機器用複合材を用いてなる加熱鍋。

【請求項23】 請求項3または4記載の調理機器用複合材を金属製加熱面に用いてなる加熱鍋。

【請求項24】 請求項4記載の調理機器用複合材をガラス製の蓋に用いてなる加熱鍋。

【請求項25】 請求項1～12のいずれかに記載の調理機器用複合材を用いてなるフライパン。

【請求項26】 請求項3または4記載の調理機器用複合材を金属製加熱面に用いてなるフライパン。

【請求項27】 請求項1～12のいずれかに記載の調理機器用複合材を用いてなるフライヤー。

【請求項28】 請求項3または4記載の調理機器用複合材を金属製内面に用いてなるフライヤー。

【請求項29】 請求項4記載の調理機器用複合材をガラス製内面に用いてなるフライヤー。

【請求項30】 請求項1～12のいずれかに記載の調理機器用複合材を用いてなる炊飯器。

【請求項31】 請求項3または4記載の調理機器用複合材を金属製内面に用いてなる炊飯器。

【請求項32】 請求項3または4記載の調理機器用複合材を金属製内蓋に用いてなる炊飯器。

【請求項33】 請求項1～12のいずれかに記載の調理機器用複合材を用いてなるジャー。

【請求項34】 請求項3または4記載の調理機器用複合材を金属製内面に用いてなるジャー。

【請求項35】 請求項3または4記載の調理機器用複合材を金属製内蓋に用いてなるジャー。

【請求項36】 請求項1～12のいずれかに記載の調理機器用複合材を用いてなる食器または容器。

【請求項37】 請求項3または4記載の調理機器用複合材を用いてなる金属製食器または容器。

【請求項38】 請求項4または5記載の調理機器用複合材を用いてなるガラス製食器または容器。

【請求項39】 請求項1～12のいずれかに記載の調理機器用複合材を用いてなる食品加工用調理機器。

【請求項40】 請求項1～12のいずれかに記載の調理機器用複合材を用いてなる食品混合用調理機器。

【請求項41】 請求項1～12のいずれかに記載の調理機器用複合材を用いてなる食品切断加工用調理機器。

【請求項42】 請求項1～12のいずれかに記載の調理機器用複合材を用いてなるベーカリー機器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性、非粘性、透明性（意匠性）、防汚性および撥水撥油性など、ならびに特に基材への接着性および硬度に優れた含フッ素重合体の微粒子が金属酸化物層中に分散している被膜を基材表面に有する調理機器用複合材に関する。

【0002】

【従来の技術】ホットプレートや炊飯器に代表される調理機器は、調理時間の短縮や、調理してえられた食べ物のおいしさへの追求のため、より高温での調理ができることが望まれている。また、そのような機器は調理後に簡単に片づけることができるように油およびこげなどの汚れの除去が容易であることが望まれているとともに、長期間の使用によりヘラやタワシなどで表面に傷がついたり摩耗しないことも求められている。さらに物品の外観に係わることから意匠性がよいことも望まれている。

【0003】こうした要請に対し、調理機器に用いる複合材に、耐熱性、耐薬品性、耐蝕性、耐候性、表面特性（非粘性、低摩擦性など）、電気絶縁性などにすぐれている含フッ素重合体が炊飯器やホットプレートなどの調理機器の加熱面などに適用されている。しかし含フッ素重合体はその優れた非粘性に起因して金属表面との接着性が充分ではなく、（1）接着剤を用いるか、

（2）基材表面にサンドブラストや電気化学的な方法でエッチングを行ない、表面に凹凸を設け、投錨（アンカー）効果で接着を行なう必要がある。

【0004】しかし、（1）のように接着剤を用いる方法では、耐熱性がある、透明で高い接着力を有する接着剤がないため、また、（2）のように基材表面に凹凸を設ける方法では凹凸の生成により表面を著しく荒らすことになり、ガラス基材の透明性や金属系基材の金属光

沢などの色調を活かすことができないという意匠性の問題がある。さらに、仮に、透明な接着剤が開発されたとしても、加熱調理面などの表面の被膜を構成する含フッ素重合体は柔らかいため、たとえば長時間使用中または、ヘラやタワシなどを用いて洗浄するうちに表面の被膜に傷がついて透明性や意匠性が低下したり、また摩耗することにより含フッ素重合体本来の撥水性や非粘性が低下したりする。

【0005】これらを解決する試みとして含フッ素重合体からなる被膜にガラス系やアルミニウム系などの無機充填材を添加して硬さを付与することが行なわれているが、被膜がもろくなったり、透明性や意匠性を低下してしまうという問題があった。

【0006】また、雨天時などに車のウインドウガラスやサイドミラーに付着した水滴をはじき、視界を良好にすることを目的として、ガラスに撥水性を付与する検討が種々行なわれており、これらを調理機器の分野で利用することが考えられる。

【0007】たとえば、特開平4-124047号公報、特開平4-325446号公報、特開平5-24885号公報には、ガラスなどの基材上にフルオロアルキル基（Rf基）を含有するシラン化合物を塗布することが記載されている。また、特開平4-359086号公報、特開平5-170486号公報、特開平5-213633号公報には、フルオロアルキル基含有シラン化合物またはフルオロアルキル基含有シラン化合物を混合した金属アルコキシドを酸などにより部分加水分解、重縮合（ゾル化）させ、ガラス基材上に塗布し、焼成して撥水性酸化被膜を形成（ゲル化）することが記載されている。

【0008】しかし、これらの処理法でえられた撥水性ガラスは、撥水性基が被膜の最表面に分布しやすく、摩耗によって撥水性が低下するといった問題がある。また、フルオロアルキル基含有シラン化合物やその縮合体自体は、耐熱性が不十分で、長期間にわたって使用すると劣化して撥水性能が維持できないという問題があり、調理機器用複合材に求められる特性を満足させることはできない。

【0009】これに対し、撥水性成分として官能基を有していない含フッ素樹脂粒子を用い、いわゆるゾルゲル法でえられる金属酸化物層中に含フッ素樹脂粒子を分散させることによって、充分な硬さを有し、かつ撥水性の被膜およびそれを施した撥水ガラスが開示されている。たとえば特開平5-51238号、特開平6-329442号、特開平6-340451号、特開平7-102207号、特開平7-157335号各公報などには、金属アルコキシド系化合物をアルコールなどの溶媒中で加水分解および脱水縮合させたゾル溶液にポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、含フッ素アクリル樹脂な

どの撥水性を有する含フッ素樹脂粒子（粉末またはディスパーション）を混合することによってコーティング液を作製し、塗布し、焼成（ゲル化）することによって、撥水性粒子がゾル-ゲル巻く中に分布した撥水性被膜をガラスなどの基材上に形成させることが記載されている。

【0010】しかし、これらの方法では耐熱性においては改善が期待できるが、つぎのような問題がある。

【0011】①ゾル溶液に含フッ素樹脂粒子を混合して作製したコーティング液中の含フッ素樹脂粒子の分散安定性がわるく、含フッ素樹脂粒子が沈降しやすく、塗布後の被膜が白濁したり透明性が著しく低下する。

【0012】②見た目ではコーティング液が分散しているが、塗布し、焼成工程で塗膜が濃縮されるにしたがって分散安定性が不十分のため、含フッ素樹脂粒子が凝集し、白濁したり透明性のわるい被膜となる。

【0013】③そもそも金属酸化物と含フッ素樹脂粒子との界面親和性は低いため、えられた被膜中の含フッ素樹脂粒子の分散性がわるく、被膜自体が強度的にもろくなり、耐摩耗性がわるい被膜となる。

【0014】④えられた被膜中の金属酸化物と含フッ素樹脂粒子との界面接着力が弱く、耐摩耗性試験で含フッ素樹脂粒子の脱落が起き、撥水性が低下する。

【0015】つまり、従来のゾル-ゲル法によっても、透明性に優れ、かつ耐摩耗性、耐熱性、撥水撥油性、耐傷付き性に優れた被膜はえられていない。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】叙上の事実を鑑み、本発明の目的は、基本的にはゾル-ゲル法を採用するが、特定の官能基含有含フッ素重合体を用いることにより、その微粒子が均一に分散している金属酸化物層からなる被膜を基材表面に有する調理機器用複合材を提供することにある。

【0017】さらに本発明の目的は、とくに耐摩耗性、耐傷付き性、透明性（意匠性）に優れ、十分な硬さをもつ調理機器用複合材を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明は、（a）ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボン酸塩、カルボキシエステル基およびエポキシ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する官能基含有含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体0.05～50モル%と

（b）前記の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体50～99.95モル%とを共重合してなる官能基含有含フッ素エチレン性重合体（A）の微粒子が金属酸化物（B）層中に分散している被膜を基材表面に有する調理機器用複合材に関する。

【0019】また本発明は、前記官能基含有含フッ素エチレン性単量体（a）が式（1）：



（式中、Yは-CH₂OH、-COOH、カルボン酸塩、カルボキシエステル基またはエポキシ基、XおよびX¹は同じかまたは異なり水素原子またはフッ素原子、R_fは炭素数1～40の2価の含フッ素アルキレン基、炭素数1～40の含フッ素オキシアルキレン基、炭素数1～40のエーテル基を含む含フッ素アルキレン基または炭素数1～40のエーテル結合を含む含フッ素オキシアルキレン基を表す）で示される少なくとも1種の官能基含有含フッ素エチレン性単量体である前記調理機器用複合材に関する。

【0020】また本発明は、前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体（b）が、テトラフルオロエチレンである前記調理機器用複合材に関する。

【0021】また本発明は、前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体（b）が、テトラフルオロエチレン85～99.7モル%と式（2）：



（式中、R_f¹はCF₃またはOR_f²（R_f²は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基）で示される単量体0.3～15モル%との混合単量体である前記調理機器用複合材に関する。

【0022】また本発明は、前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体（b）が、テトラフルオロエチレン40～80モル%とエチレン20～60モル%とその他の共重合可能な単量体0～15モル%との混合単量体である前記調理機器用複合材に関する。

【0023】また本発明は、前記金属酸化物（B）がケイ素の酸化物である前記調理機器用複合材に関する。

【0024】また本発明は、前記金属酸化物（B）がアルミニウムの酸化物である前記調理機器用複合材に関する。

【0025】また本発明は、前記金属酸化物（B）がチタニウムの酸化物である前記調理機器用複合材に関する。

【0026】また本発明は、前記基材が金属系基材である前記調理機器用複合材に関する。

【0027】また本発明は、前記基材がガラス基材である前記調理機器用複合材に関する。

【0028】また本発明は、前記基材が合成樹脂基材である前記調理機器用複合材に関する。

【0029】また本発明は、前記基材が陶磁器である前記調理機器用複合材に関する。

【0030】さらに本発明は、前記調理機器用複合材を用いてなる調理機器に関する。

【0031】また本発明は、前記調理機器用複合材を用いてなる加熱調理機器に関する。

【0032】また本発明は、前記調理機器用複合材を用いてなるホットプレートに関する。

【0033】また本発明は、前記調理機器用複合材を金

属製加熱面に用いてなるホットプレートに関する。

【0034】また本発明は、前記調理機器用複合材をガラス製の蓋に用いてなるホットプレートに関する。

【0035】また本発明は、前記調理機器用複合材を用いてなるオープンレンジに関する。

【0036】また本発明は、前記調理機器用複合材を金属製内面に用いてなるオープンレンジに関する。

【0037】また本発明は、前記調理機器用複合材をクッキングプレートに用いてなるオープンレンジに関する。

【0038】また本発明は、前記調理機器用複合材をガラス製の扉に用いてなるオープンレンジに関する。

【0039】また本発明は、前記調理機器用複合材を用いてなる加熱鍋に関する。

【0040】また本発明は、前記調理機器用複合材を金属製加熱面に用いてなる加熱鍋に関する。

【0041】また本発明は、前記調理機器用複合材をガラス製の蓋に用いてなる加熱鍋に関する。

【0042】また本発明は、前記調理機器用複合材を用いてなるフライパンに関する。

【0043】また本発明は、前記調理機器用複合材を金属製加熱面に用いてなるフライパンに関する。

【0044】また本発明は、前記調理機器用複合材を用いてなるフライヤーに関する。

【0045】また本発明は、前記調理機器用複合材を金属製内面に用いてなるフライヤーに関する。

【0046】また本発明は、前記調理機器用複合材をガラス製内面に用いてなるフライヤーに関する。

【0047】また本発明は、前記調理機器用複合材を用いてなる炊飯器に関する。

【0048】また本発明は、前記調理機器用複合材を金属製内面に用いてなる炊飯器に関する。

【0049】また本発明は、前記調理機器用複合材を金属製内蓋に用いてなる炊飯器に関する。

【0050】また本発明は、前記調理機器用複合材を用いてなるジャーに関する。

【0051】また本発明は、前記調理機器用複合材を金属製内面に用いてなるジャーに関する。

【0052】また本発明は、前記調理機器用複合材を金属製内蓋に用いてなるジャーに関する。

【0053】また本発明は、前記調理機器用複合材を用いてなる食器または容器に関する。

【0054】また本発明は、前記調理機器用複合材を用いてなる金属製食器または容器に関する。

【0055】また本発明は、前記調理機器用複合材を用いてなるガラス製食器または容器に関する。

【0056】また本発明は、前記調理機器用複合材を用いてなる食品加工用調理機器に関する。

【0057】また本発明は、前記調理機器用複合材を用いてなる食品混合用調理機器に関する。

【0058】また本発明は、前記調理機器用複合材を用いてなる食品切断加工用調理機器に関する。

【0059】また本発明は、前記調理機器用複合材を用いてなるベーカリー機器に関する。

【0060】

【発明の実施の形態】本発明者らは前記目的を達成するため検討を重ねた結果、非粘着性、撥水性を有し、耐摩耗性、耐傷付き性を改善した被膜をうることができ、さらにそれらが調理機器に適用できることを見出した。

10 【0061】本発明の調理機器用の複合材は、(a)ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボン酸塩、カルボキシルエステル基およびエポキシ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する官能基含有含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体0.05～30モル%と

(b)前記の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体70～99.95モル%とを共重合してなる官能基を有する含フッ素エチレン性重合体(A)の微粒子がマトリックスである金属酸化物

20 (B)層中に分散してなる被膜を基材表面に形成したものである。

【0062】本発明の複合材をうるために用いる官能基含有含フッ素重合体(A)は、前記(a)の官能基含有含フッ素エチレン性単量体を用いて、前記の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体(b)と共重合し、含フッ素重合体に官能基を導入することが重要であり、それによって従来の含フッ素重合体の接着が不充分または不可能であったマトリックスである金属酸化物中での含フッ素重合体の分散性、含フッ素重合体と金属酸化物の

30 界面接着性を改善し、被膜および該被膜を施した複合材にすぐれた透明性、耐久性(耐摩耗性、耐傷付き性)を与える。つまり、官能基含有含フッ素重合体であっても、非フッ素系の官能基含有単量体を共重合したものに比べ耐熱性にすぐれており、高温(たとえば200～400℃など)での加工時の熱分解などがより少なく抑えられ、着色や発泡、それによるピンホール、レベリング不良などのない透明性、意匠性にすぐれた被膜を基材上に形成することができる。また、複合材を高温で使用するばあい、着色、白化、発泡、ピンホールなどの被膜の欠陥が生じにくい。

【0063】また、前記官能基含有含フッ素重合体(A)は、それ自体、耐熱性だけでなく、含フッ素重合体がもつ耐薬品性、非粘着性、防汚性、低摩擦性、耐候性、撥水撥油性などのすぐれた特性をも有しており、これらのすぐれた特性を低下させずに与える。

【0064】つぎに、まず本発明の複合材の材料である官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)について説明する。

【0065】官能基含有含フッ素エチレン性重合体

50 (A)の官能基は、ヒドロキシル基、カルボキシル基、

カルボン酸塩、カルボキシエステル基およびエポキシ基から選ばれる少なくとも1種であり、官能基の効果により含フッ素重合体(A)が金属酸化物(B)からなるマトリックス中に良好な分散性を与え、さらに含フッ素重合体(A)と金属酸化物の間に良好な界面接着性、親和性を与えるものである。官能基の種類や組合せはマトリックスである金属酸化物(B)の種類、目的や用途により適宜選択されるが、耐熱性の面でヒドロキシル基を有するものが最も好ましい。

【0066】本発明に用いることができる官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)は、具体的には(a-1)式(1)：



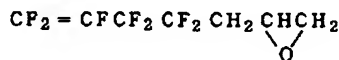
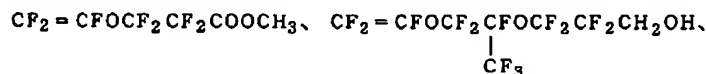
(式中、YはCH₂OHまたはCOOHもしくはカルボン酸塩もしくはカルボキシエステル基、XおよびX¹は同じかまたは異なりいずれも水素原子またはフッ素原子、R₁は炭素数1~40の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1~40のエーテル結合を含有している2価の含フッ素アルキレン基を表わす)で示される少なくとも1種の官能基含有含フッ素エチレン性単量体0.05~50モル%と

(b-1)該官能基含有含フッ素エチレン性単量体(a-1)と共重合可能な少なくとも1種の含フッ素エチレン性単量体50~99.95モル%を共重合してえられる官能基含有含フッ素エチレン性重合体があげられ、耐熱性、撥水性の点で優れている。

【0067】官能基含有含フッ素エチレン性単量体(a-1)は、具体的には式(3)：



(式中、Yは式(1)のYと同じ、R₁'は炭素数1~40の2価の含フッ素アルキレン基またはOR₁'(R₁'は*

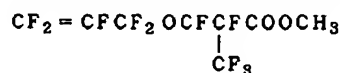
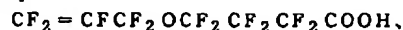


【0072】などが例示される。

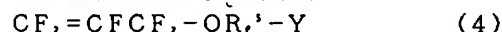
【0073】式(4)で示される官能基含有含フッ素エチレン性単量体としては、

【0074】

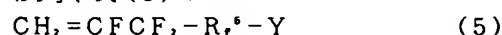
【化2】



*炭素数1~40の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1~40のエーテル結合を含む2価の含フッ素アルキレン基を表わす]、式(4)：



[式中、Yは式(1)のYと同じ、R₁'は炭素数1~39の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1~39のエーテル結合を含む2価の含フッ素アルキレン基を表わす]、式(5)：



[式中、Yは式(1)のYと同じ、R₁''は炭素数1~39の2価の含フッ素アルキレン基、またはOR₁'(R₁'は炭素数1~39の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1~39のエーテル結合を含む2価の含フッ素アルキレン基)を表わす]または式(6)：



[式中、Yは式(1)のYと同じ、R₁''は炭素数1~40の2価の含フッ素アルキレン基]で示される単量体などがあげられる。

【0068】式(3)~式(6)で示される官能基含有含フッ素エチレン性単量体が、含フッ素エチレン性単量体(b-1)との共重合性が比較的良好な点で、また、共重合してえられた共重合体の耐熱性、非粘着性、撥水性を著しく低下させない理由で好ましい。

【0069】これらのなかでも、他の含フッ素エチレン性単量体との共重合性や、えられた共重合体の耐熱性の面より式(3)、式(5)で示される単量体が好ましく、とくに式(2)で示される単量体が好ましい。

【0070】式(3)で示される官能基含有含フッ素エチレン性単量体はさらに詳しくは

【0071】

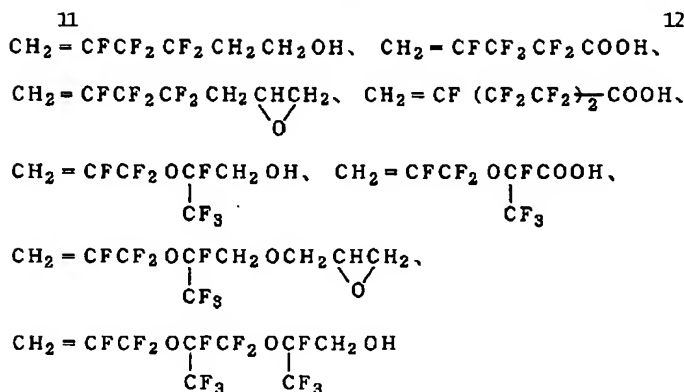
【化1】

40 【0075】などが例示される。

【0076】式(5)で示される官能基含有含フッ素エチレン性単量体としては、

【0077】

【化3】

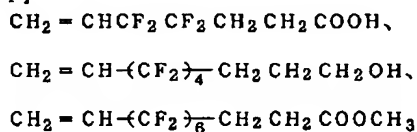


【0078】などが例示される。

【0079】式(6)で示される官能基含有含フッ素エチレン性単量体としては、

【0080】

【化4】

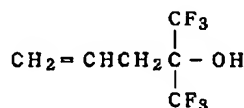


【0081】などが例示される。

【0082】その他の単量体としては、

【0083】

【化5】



【0084】などもあげられる。

【0085】官能基含有含フッ素エチレン性単量体(a-1)と共重合可能なエチレン性単量体は、既知の単量体より適宜選択することができるが、耐熱性、非粘着性、撥水性、耐薬品性、低摩擦性を共重合体に与えるためには、含フッ素エチレン性単量体(b-1)から選ばれる。

【0086】具体的な含フッ素エチレン性単量体としては、テトラフルオロエチレン、式(2)：



【式中、R₁はCF₃またはOR₁²(R₁²は炭素数1~5のパーフルオロアルキル基を表す)、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、フッ化ビニル、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)類、ヘキサフルオロイソブテン、

【0087】

【化6】



【0088】(式中、X²はともに水素原子、フッ素原子、塩素原子から選ばれる、nはともに1~5の整数)などがあげられる。

【0089】また、官能基含有フッ素エチレン性単量体(a-1)と前記含フッ素エチレン性単量体(b-1)に加えて、耐熱性や非粘着性、撥水性を低下させない範囲でフッ素原子を有さないエチレン性単量体を共重合してもよい。そのばあいフッ素原子を有さないエチレン性単量体は、耐熱性、非粘着性、撥水性を低下させないためにも炭素数5以下のエチレン性単量体から選ばれることが好ましく、具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテンなどがあげられる。

【0090】本発明における被膜において、官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)中の官能基の含有率は、金属酸化物(B)の種類、官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)と金属酸化物(B)との組成比率、固形分濃度、さらに目的や用途によって適宜選択されるが、好ましくは0.05~50モル%、さらに好ましくは0.1~20モル%、とくに好ましくは0.1~10モル%である。

【0091】前記官能基の含有率が、0.05%未満であると、被膜中での分散が不均一となり、被膜が白化したりする。また、被膜中の金属酸化物と被膜中に分散している官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)との界面接着性が不充分となり、摩擦などにより官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)が脱落し、非粘着性や撥水性などを低下させる。

【0092】逆に、前記官能基の含有率が、50モル%を超えると、官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)が有している本来の非粘着性、撥水性が失われたり、耐熱性が低下し、高温での焼成時に、熱分解し、着色、発泡、ピンホールなどの塗膜不良や撥水性能の低下などをおこしやすい。

【0093】本発明で用いる官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の好ましいものをつぎに例示する。

【0094】(I)官能基含有含フッ素エチレン性単量体(a-1)0.05~50モル%とテトラフルオロエチレン50~99.95モル%との重合体(I)(反応性PTFE)。

【0095】この重合体は耐熱性、耐薬品性に最もすぐれ、さらに低摩擦性、非粘着性にすぐれている。

50 【0096】(II)官能基含有含フッ素エチレン性単量

体(a-1)を単量体の全量に対して0.05~50モル%含み、さらに該単量体(a-1)を除く単量体の全量に対して、テトラフルオロエチレン85~99.7モル%と前記式(2):



[R_1^1 は CF_3 、 OR_1^2 (R_1^2 は炭素数1~5のパーフルオロアルキル基)から選ばれる]で示される単量体0.3~15モル%との重合体(II)。たとえば官能基を有するテトラフルオロエチレン-パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体(反応性PFA)または

官能基を有するテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン重合体(反応性FEP)。

【0097】この重合体は耐熱性、耐薬品性にすぐれ、非粘着性、撥水性が良好である。

【0098】(III)官能基含有含フッ素エチレン性単量体(a-1)を単量体の全量に対して0.05~50モル%含み、さらに該単量体(a-1)を除く単量体の全量に対して、テトラフルオロエチレン40~80モル%、エチレン20~60モル%、その他の共重合可能な前記単量体0~15モル%との重合体(官能基を有するエチレン-テトラフルオロエチレン重合体(III)(反応性ETFE))。

【0099】この重合体は防汚性、非粘着性にすぐれ、さらに透明性、機械的特性にすぐれている。

【0100】またこれらの具体例としてあげた官能基含有含フッ素エチレン性重合体は、200℃以上の高い融点をもち、官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の微粒子が分散されてなる、官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)と金属酸化物(B)からなる被膜を作製する際、高温での焼成においても溶解せず、被膜中で微粒子の形態を保持することができることから好ましい。

【0101】本発明に用いることができる官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)は、前述の官能基含有含フッ素エチレン性単量体(a-1)と、エチレン性単量体(b-1)を周知の重合方法で共重合することによって行うことができる。その中でも主としてラジカル重合による方法が用いられる。すなわち重合を開始するには、ラジカル的に進行するものであれば手段は何ら制限されないが、たとえば有機、無機ラジカル重合開始剤、熱、光あるいは電離放射線などによって開始される。重合の種類も溶液重合、バルク重合、懸濁重合、乳化重合などを用いることができる。また、分子量は、重合に用いるモノマーの濃度、重合開始剤の濃度、連鎖移動剤の濃度、温度によって制御される。生成する共重合体の組成は、仕込みモノマーの組成によって制御可能である。

【0102】本発明において被膜のマトリックスを形成することができる金属酸化物(B)は、たとえば金属の有機化合物や金属の無機化合物を出発原料とし、後述する被覆組成物中の溶剤(C)により加水分解、重縮合

によってえられるものなどが好ましい。

【0103】このようにしてえられる金属酸化物(B)としては、目的や用途により種々のものを用いることができるが、たとえば元素周期表における

Ia族:Li、Na、

Ib族:Cu、

IIa族:Ca、Sr、Ba、

IIb族:Zn、

IIIa族:Y、

10 IIIb族:B、Al、Ga、

IVa族:Ti、Zr、

IVb族:Si、Ge、

Va族:V、Ta、

Vb族:P、Sb、

VIa族:W、

ランタニド族:La、Nd

などの金属(M)の酸化物があげられ、また、2価以上の金属であって、アルキル基、含フッ素アルキル基、アミノ基やエポキシ基、ヒドロキシル基などの官能基を有しているアルキレン基などの有機基(R)が金属(M)に直接結合した金属酸化物(R-MO)も用いることができる。より具体的な金属酸化物(B)としては、後記するものがあげられる。

【0104】前記金属(M)は、目的、用途により種々選択できるが、透明で硬度が高く、耐久性に富んだ被膜を形成できる点からSi、Al、TiまたはZrから選ばれるものがとくに好ましい。

【0105】本発明における基材表面上の被膜中の官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)と金属酸化物

30 (B)の割合(体積比)は、(A)/(B)が1~85/99~15、特に透明性、被膜強度の点から5~75/25~95であるのが好ましい。該重合体(A)が多すぎると被膜の透明性が低下したり被膜がもろくなったりする。逆に少なすぎると撥水性、非粘着性、防汚性と

いったフッ素樹脂本来の優れた性能が発揮できない。【0106】本発明における被膜を形成することのできる基材としては、金属系基材、セラミックス系基材、樹脂系基材があげられる。

40 【0107】金属系基材の金属には金属および2種以上の金属による合金類、金属酸化物、金属水酸化物、炭酸塩、硫酸塩などの金属塩類も含まれる。そのなかでも金属および金属酸化物、合金類が接着性においてより好ましい。

【0108】金属系基材の具体例としては、アルミニウム、鉄、ニッケル、チタン、モリブデン、マグネシウム、マンガン、銅、銀、鉛、スズ、クロム、ベリリウム、タングステン、コバルトなど金属や金属化合物およびこれらの2種以上からなる合金類などがあげられる。

50 【0109】合金類の具体例としては炭素鋼、Ni鋼、Cr鋼、Ni-Cr鋼、Cr-Mo鋼、ステンレス鋼、

ケイ素鋼、パーマロイなどの合金鋼、Al-Cu、Al-Mg、Al-Si、Al-Cu-Ni-Mg、Al-Si-Cu-Ni-Mgなどのアルミニウム合金、黄銅、青銅（ブロンズ）、ケイ素青銅、ケイ素黄銅、洋白、ニッケル青銅などの銅合金、ニッケルマンガン（Dニッケル）、ニッケル-アルミニウム（Zニッケル）、ニッケル-ケイ素、モネルメタル、コンスタンタン、ニクロムインコネル、ハステロイなどのニッケル合金などがあげられる。

【0110】さらにアルミニウム系金属については、純アルミニウム、アルミニウムの酸化物、Al-Cu系、Al-Si系、Al-Mg系およびAl-Cu-Ni-Mg系、Al-Si-Cu-Ni-Mg系合金、高力アルミニウム合金、耐食アルミニウム合金などの铸造用または展伸用のアルミニウム合金を用いることができる。

【0111】さらにまた鉄系金属としては、純鉄、酸化鉄、炭素鋼、Ni鋼、Cr鋼、Ni-Cr鋼、Cr-Mo鋼、Ni-Cr-Mo鋼、ステンレス鋼、ケイ素鋼、パーマロイ、不感磁性鋼、磁石鋼、鑄鉄類などを用いることができる。

【0112】また、金属の腐食防止などを目的として、金属表面に電気メッキ、溶融メッキ、クロマイジング、シリコナイジング、カロライジング、シュラダイジング、溶射などを施して他の金属を被膜したり、リン酸塩処理によりリン酸塩被膜を形成させたり、陽極酸化や加熱酸化により金属酸化物を形成させたり、電気化学的防食を施した基材へも接着できる。

【0113】さらに、接着性をさらに向上させることを目的として、金属基材表面をリン酸塩、硫酸、クロム酸、シュウ酸などによる化成処理を施したり、サンドブラスト、ショットブラスト、グリットブラスト、ホーニング、ペーパースクラッチ、ワイヤースクラッチ、ヘアーライン処理などの表面粗面化処理を施してもよく、意匠性を目的として、金属表面に、着色、印刷、エッチングなどを施してもよい。

【0114】また、さらに上記アルミニウムまたはアルミニウム合金系基材のばあい、その表面に防食、表面硬化、接着性の向上などを目的に、苛性ソーダ、シュウ酸、硫酸、クロム酸を用いた陽極酸化を行なって酸化皮膜を形成させたもの（アルマイト）や、その他前述の表面処理を施したものも用いることもできる。

【0115】さらに前述と同様に、表面に他の金属をメッキしたもの、たとえば溶融亜鉛メッキ鋼板、合金化溶融亜鉛メッキ鋼板、アルミニウムメッキ鋼板、亜鉛ニッケルメッキ鋼板、亜鉛アルミニウム鋼板など、浸透法、溶射法により他の金属を被膜したもの、クロム酸系やリン酸系の化成処理または加熱処理により酸化被膜を形成させたもの、電気的防食法を施したもの（たとえばカルバニック鋼板）などでもよい。

【0116】セラミックス系基材としては、たとえばガ

ラス類、陶器、磁器などがあげられる。

【0117】ガラス類は特に組成は限定されず、石英ガラス、鉛ガラス、アルカリガラス、無アルカリガラスなどがあげられる。

【0118】樹脂系基材としては、たとえばアクリル樹脂、ポリカーボネート、人工大理石、耐熱エンジニアリングプラスチック、熱硬化性樹脂などがあげられる。

【0119】本発明の調理機器用複合材の基材としては、前記の基材のうち、金属系基材としては、

①冷延鋼板、

②メッキ鋼板、たとえば、Znメッキ鋼板あるいはZn合金メッキ鋼板、Alメッキ鋼板あるいはAl合金メッキ鋼板、Crメッキ鋼板（TFS）、Niメッキ鋼板、Cuメッキ鋼板、ガルバニウム鋼板など、

③アルミニウム板、

④チタン板、

⑤ステンレス板、

などのものが通常用いられている。

【0120】そのほか、透視性が要求される部分にセラミックス系基材のガラス類、樹脂系基材のアクリル樹脂やポリカーボネートなどが通常使用されている。

【0121】前記金属酸化物被膜の膜厚は、適用する調理機器の種類や部位により異なるが、0.01~100μmであり、好ましくは0.01~50μmであり、とくに好ましくは0.02~20μmである。

【0122】本発明における被膜は、いわゆるゾルゲル法で作成した金属酸化物被膜であって、前記官能基含有含フッ素エチレン性重合体（A）の微粒子と前記金属酸化物（B）の前駆体である金属酸化物ゾル（B-1）（ゲル化前の低分子縮合体）と溶剤（C）とからなる被覆用組成物を基材に適用することにより形成できる。

【0123】この被覆用組成物に用いることができる溶剤（C）は、種々のものがあげられるが、金属酸化物ゾル（B-1）を均質に調製することができる点から、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノールなどのアルコール類、また加水分解を促進するための水などから選ばれるものが主として用いられる。

【0124】なお、これらの溶剤（C）に不溶な金属化合物を金属酸化物ゾル（B-1）（つまり金属酸化物被膜）の出発原料として用いるばあい、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエタノールアミン、キシレンなどを用いてもよい。また、被膜のき裂などを防ぐためなどにホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサン、シュウ酸などを使用してもよい。

【0125】かかる被覆用組成物において、官能基含有含フッ素エチレン性重合体（A）、金属酸化物ゾル（B-1）、溶剤（C）の各成分の組成比率は、調理機器の種類や部位により適宜選択されうるが、官能基含有含フッ素エチレン性重合体（A）と金属酸化物ゾル（B-

1)の合計量に対し、該重合体(A)1~85容量%、金属酸化物ゾル(B-1)15~99容量%であり、該重合体(A)5~75容量%、金属酸化物ゾル(B-1)25~95容量%であることがさらに好ましい。

【0126】また、組成物全体に占める官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)と金属酸化物(B)の合計量は、0.1~70重量%であり、好ましくは0.5~50重量%である。

【0127】本発明に用いる被覆用組成物において、官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)は、微粒子であることが好ましく、塗布後の金属酸化物被膜中に微粒子の形態で、分散しており、とくに耐摩耗性および非粘着性、撥水性に優れた被膜を与えることができる。

【0128】官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の微粒子の平均粒子径は、0.01~1.0 μ m程度であり、好ましくは0.6 μ m以下であり、この範囲内においてとくに透明性を必要とするばあい0.4 μ m以下であることが好ましく、また、被覆用組成物の分散安定性、貯蔵安定性、さらに被膜の透明性を必要とするばあい0.2 μ m以下であることがもっとも好ましい。

【0129】これらの官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の微粒子は、種々の方法で製造されるが、粒子径を細かく、また均一に制御できることから、乳化重合法によって製造することが好ましい。このばあい、乳化重合法によってえられた官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の水性ディスパーションを、予め作製しておいた金属酸化物ゾル(B-1)の溶液に直接混合するか、または官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の水性ディスパーションを含む溶剤中で出発原料の金属化合物の加水分解、重縮合を行なうことにより、被覆用組成物をうるることができる。

【0130】なお、被覆用組成物には、たとえば界面活性剤、顔料、染料、増粘剤などの添加剤を加えてもよい。

【0131】本発明において基材上に形成される被膜は、前記官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の微粒子および金属酸化物ゾル(B-1)を含む被覆用組成物(ゾル溶液)を、ガラスや金属などの基材に塗布し、焼成(ゲル化)すること(すなわち、ゾルーゲル法)により、金属酸化物ゾル(B-1)の重縮合がさらに進み、硬質で高強度の金属酸化物(B)の被膜が形成され、その被膜中に含フッ素共重合体(A)が粒子状で均一に分散した金属酸化物被膜となったものである。

【0132】本発明の金属酸化物被膜は、官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の微粒子が該被膜内部まで均一に分布しているため、該被膜表面が摩耗され、削れたとしても、該被膜内部までフッ素樹脂の優れた特性(非粘着性、撥水性など)を発揮し、この特性が低下しないものである。

【0133】前記焼成は、前記金属酸化物被膜中に粒子状で均一に分散させるために、官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の融点以下で行なうことが好ましい。しかしながら、熔融粘度が高く熔融しないもの(たとえばPTFEなど)を微粒子として用いるばあい、官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の分解温度を超えない限り、融点以上でも焼成することができる。

【0134】かかる金属酸化物被膜は、たとえば金属アルコキシド、金属アセチルアセテート、金属カルボキシレート、金属硝酸塩、金属塩化物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を出発原料とし、加水分解および縮合反応によりえられる金属酸化物ゾル(B-1)と乳化重合法によりえられる前記官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の微粒子を含む水性ディスパーションを用いることによって製造でき、(1)該金属酸化物(B)ゾルと該水性ディスパーションを混合してコーティング液を調製するコーティング液調製工程、(2)該コーティング液を基板に塗布して塗膜を形成する塗膜形成工程および(3)該塗膜を焼成して該官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の微粒子が分散してなる被膜を形成する被膜形成工程をへる被膜の製法によりうることができる。

【0135】(金属酸化物ゾル溶液の調製)前記金属酸化物ゾルは、相当する金属アルコキシド、金属アセチルアセテート、金属カルボキシレート、金属硝酸塩、金属塩化物またはこれらのうちの2種以上の加水分解、重縮合により調製することができる。

【0136】これらのうちでも金属アルコキシドが、反応性に富み、加水分解と重縮合反応を受けて、金属-酸素結合を有している重合体(金属酸化物)を生成しやすいため好ましい。

【0137】適当な金属アルコキシドがないばあい、すなわち、合成が困難であったり、金属アルコキシドが一般的に使用する水、アルコールなどの溶剤に不溶なばあい(たとえば銅のアルコキシドなど)、金属アセチルアセテートや金属酢酸塩などのカルボン酸塩、オキシ酸塩などを使用することができる。

【0138】さらに適当な金属アルコキシドやその他の有機金属化合物がないばあい、金属硝酸塩や金属塩化物、金属酸化物などの無機金属化合物を用いることができる。

【0139】金属アルコキシドは、 $M(OR)_n$ (式中、Mは金属、Rはアルキル、nは該金属の原子価に相当する数値である)で示される化合物であり、一般に金属Mは、最終的にえられる相当する金属酸化物を含む被膜の目的、用途により適宜選択することができ、アルキル基Rは、溶剤に可溶であるかないか、加水分解反応性、重縮合反応性などを左右するため、これらのことを考慮して目的に応じて選択することができる。

【0140】金属アルコキシドは、具体的には

LiOCH₃, NaOCH₃,
 Cu (OCH₃)₂,
 Ca (OCH₃)₂, Sr (OC₂H₅)₂, Ba (OC₂H₅)₂,
 Zn (OC₂H₅)₂,
 Y (OC₂H₅)₃,
 B (OCH₃)₃,
 Al (OCH₃)₃, Al (OC₂H₅)₃,
 Al (iso-OC₂H₅)₃, Al (OC₄H₉)₃,
 Ga (OC₂H₅)₃,
 Ti (OCH₃)₄, Ti (OC₂H₅)₄,
 Ti (iso-OC₂H₅)₄, Ti (OC₄H₉)₄,
 Zr (OCH₃)₄, Zr (OC₂H₅)₄,
 Zr (OC₄H₉)₄, Zr (OC₂H₅)₄,
 Si (OCH₃)₄, Si (OC₂H₅)₄,
 Si (iso-OC₂H₅)₄, Si (t-OC₂H₅)₄,
 Ge (OC₂H₅)₄,
 Pb (OC₂H₅)₄,
 P (OCH₃)₃, Sb (OC₂H₅)₃,
 VO (OC₂H₅)₃, Ta (OC₂H₅)₅,

*W (OC₂H₅)₆,
 La (OC₂H₅)₃, Nb (OC₂H₅)₅,
 La [Al (iso-OC₂H₅)₂]₃,
 Mg [Al (iso-OC₂H₅)₂]₂, Mg [Al (sec-OC₂H₅)₂]₂,
 Ni [Al (iso-OC₂H₅)₂]₂,
 (C₂H₅O)₂Zr [Al (OC₂H₅)₂]₂,
 Ba [Zr₂ (OC₂H₅)₆]₂,
 などがあげられる。

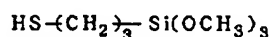
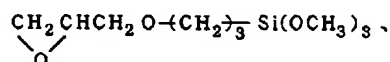
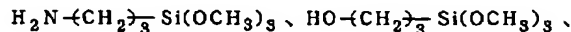
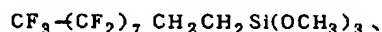
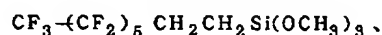
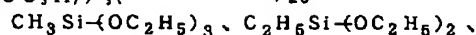
10 【0141】さらに金属アルコキシドとしては、金属にアルコキシル基のみが結合した化合物のみならず、アルコキシル基の一部をメチル基、エチル基などのアルキル基で置換した化合物、含フッ素アルキル基で置換した化合物、アミノ基、エポキシ基、ヒドロキシル基、メルカプト基などの官能基を有しているアルキレン基で置換した化合物も用いることができる。

【0142】これらの具体例として、

【0143】

【化7】

*20



【0144】などがあげられる。

【0145】その他、有機金属化合物としては、金属アセチルアセトネートたとえばZr (COCH₂CH₃)₄, In (COCH₂COCH₃)₃, Zn (COCH₂COCH₃)₂, 金属カルボキシレートたとえばPb (CH₃COO)₂, Y (C₁₇H₃₅COO)₃, Ba (HCOO)₂などがあげられる。

【0146】また、無機金属化合物としては、金属硝酸塩たとえばY (NO₃)₃ · 6H₂O, Ni (NO₃)₂ · 3H₂O, 金属オキシ塩化物たとえばZrOCl₂, AlOCl, 金属塩化物たとえばTiCl₄などがあげられる。また、フュームドシリカなどの金属酸化物を用いて、再びゾル化して、ゾル-ゲル法を適用することもできる。

【0147】金属酸化物ゾル溶液の調製は、まず目的の金属酸化物の金属に相当する金属化合物を前記にあげた化合物のうちから選択し、アルコール系の溶剤に溶解する。このばあい、金属化合物は前記溶剤に均一に溶解することが望ましく、溶解する金属化合物を選択すること

が好ましい。

【0148】この金属化合物溶液に、水および酸またはアルカリを触媒として加えることにより、加水分解、重縮合がおこり、金属酸化物(B)の粒子が生成し、金属酸化物ゾル(B-1)の溶液がえられる。

【0149】前記触媒としての酸は、たとえば塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、フッ酸などが一般的に用いられ、前記触媒としてのアルカリは、たとえば処理後揮発によって除去できるアンモニアが好ましく用いられる。

【0150】金属酸化物ゾル溶液を調製するときの反応温度は、金属の種類、用いる金属化合物の種類、目標とするゾルの重合度などによって異なるが、一般的に室温~100℃、好ましくは室温~80℃程度であり、固形分含量は0.5~50重量%であることが好ましい。

【0151】また、ばあいによっては、水や触媒を加えず、空気中の水分で除々に加水分解、重縮合させ、金属酸化物ゾル(B-1)を調製することも可能である。

50 【0152】(官能基含有含フッ素エチレン性重合体水

性ディスパージョンの調製)金属酸化物ゾル(B-1)と混合する官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の微粒子は、種々の方法で製造できる。

【0153】具体的には、(イ)懸濁重合法などでえられた官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の粉末を微粉砕し、金属酸化物ゾル(B-1)溶液へ、界面活性剤などとともに加えて均一に混合する方法(このばあい、ディスパージョンと同時に後記コーティング液ができる)、(ロ)乳化重合法により重合と同時に官能基含有含フッ素エチレン性重合体の水性ディスパージョンを製造する(このばあい、直接、金属酸化物ゾル(B-1)溶液と混合することができる)方法などがあげられるが、生産性や品質面(小粒径化や、均一粒径化)から、乳化重合法により水性ディスパージョンを調製し、水性ディスパージョンの状態直接、金属酸化物ゾル(B-1)溶液に混合することが好ましい。混合する官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の微粒子の水性ディスパージョンは、通常1~70重量%の固形分含量を有し、好ましくは5~50重量%である。

【0154】(コーティング液の調製工程)官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の微粒子を含む金属酸化物ゾル(B-1)溶液(コーティング液)を調製する方法として、(ハ)官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の微粒子を含む水性ディスパージョンを含むアルコール溶液中で金属化合物を加水分解および重縮合させ、金属酸化物ゾル(B-1)を形成し、コーティング液を調製する方法、(ニ)予め加水分解、重縮合により調製した金属酸化物ゾル(B-1)溶液と官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の微粒子を含む水性ディスパージョンを混合し、コーティング液を調製する方法のいずれかを採用することができる。

【0155】本発明者らは、前記官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の微粒子を含むディスパージョンは、この重合体が有している官能基の効果により、アルコール系や他の非水系溶剤に対し、高い分散安定性を有し、前記いずれかの方法によるコーティング液の調製工程においても、微粒子の沈降や凝析などを起こさないことを見出している。また、塗布に先立ち、目標の膜厚、基材の種類や形状により、コーティング液の固形分濃度を調整したり、増粘剤の添加などによるコーティング液の粘度の調整を行なってもよい。

【0156】(塗布工程)対象とする調理機器の種類や部位によって、前記基材に塗布することができる。焼成すると加工が難しいので、基材は最終製品の形状とするのが好ましい。

【0157】塗布法としては、ディッピング、スピンコート、スプレー、ハケ塗り、ロールコートなど公知の塗布法が採用できる。

【0158】(焼成工程)塗膜を焼成して官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の微粒子が分散してなる

被膜を基材表面に形成する。通常、焼成に先立って水や溶剤を除去する乾燥工程が行なわれる。乾燥は、通常室温~100℃、好ましくは室温~80℃程度で行なう。

【0159】焼成は、目的、用途、官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の種類によって異なるが、100℃以上、官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の分解温度未満、好ましくは150℃以上、官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の融点未満で行なわれる。100℃以下で行なうと、金属酸化物の縮重合(ゲル化)が十分に進行しないため、架橋が不十分であり、高硬度、高強度の被膜がえられにくい。

【0160】また、官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の分解温度を超えると、発泡や着色のみでなく、撥水性などのフッ素樹脂の優れた特性が失なわれる。

【0161】また、金属酸化物(B)と官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の微粒子からなる被膜中に、官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)を粒子状で分散させるために、焼成は官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の融点以下で行なうことが好ましい。しかしながら、溶融粘度が高く、溶融しないもの(たとえばPTFEなどのようなもの)を微粒子として用いるばあい、官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の分解温度を超えない限り、融点以上でも焼成することができる。

【0162】かくして本発明の調理機器用複合材を製造することができる。

【0163】なお、調理機器用複合材は特に非粘着性、撥水性が要求されることが多く、そのため官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の微粒子として、官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)自体の対水接触角が80度以上、とくに95度以上のものを含む撥水性被覆用組成物を用いるのが好ましい。また、金属酸化物(B)と官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の撥水性微粒子からなる被膜中で、該撥水性微粒子の形状を保持するためには、高温での焼成工程において、熱分解や溶融しない含フッ素共重合体が好ましく、詳しくは融点が150℃以上、好ましくは200℃以上、とくに好ましくは250℃以上のものが用いられる。

【0164】特に撥水性に優れた被膜を与える官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)としては、具体的には前述のいわゆる反応性PTFE、反応性PFA、反応性FEP、反応性ETFEなどが好ましくあげられる。

【0165】また、これらの官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)中の官能基の含有率は、0.1~10モル%であることがとくに好ましい。

【0166】前述のようにしてえられる本発明の複合材は、第1に官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の微粒子が良好な界面接着性をもって金属酸化物(B)からなる被膜中で均一に分散し該被膜が充分な硬さ、透

明性および接着性を有することから、第2に官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の微粒子(B)からなる被膜が良好な非粘着性、耐熱性、耐摩耗性、耐傷付き性、防汚性、撥水性および抗菌性を有することから、各種調理機器に用いることができる。

【0167】本発明の調理機器用複合材を用いることのできる好適な調理機器およびその部分を以下に具体的に調理機器の分野別に列挙する。したがって、本発明は後述する調理機器および各種部分にも関する。

【0168】また、それらを項目ごとに分類して整理し、表1〜7に示した。

【0169】①ジャーおよびポット

(a) 電気式湯沸かし機などを含む電気ポットの内面および内蓋など。

【0170】これらにおいては、本発明の調理機器用複合材のもつ防汚性(湯垢に対する)、耐熱水性および抗菌性をとくに効果的に利用することができる。

【0171】(b) ガスおよび電気炊飯器、ならびに洗米機構を有する炊飯器などの内釜内面ならびに内蓋など。

【0172】これらにおいては、本発明の調理機器用複合材のもつ非粘着性(御飯粒、焦げつきに対する)防汚性および耐熱性をとくに効果的に利用することができ、さらにたわしなどでの洗浄時の被膜の摩耗、傷つきなどによる性能低下を改善できる。

【0173】②調理機器

(a) フライパン、パット、調理用・家庭用手动ミキサー、ざる、包丁、パン用モルター、パン用リバースシート、パン用分割丸め機などの表面ならびにボールおよび米びつなどの内面、前記ミキサーにあってはその羽根など。

【0174】これらにおいては、本発明の調理機器用複合材のもつ非粘着性(焦げつき、こびりつき汚れに対する)、防汚性および耐熱性をとくに効果的に利用することができる。さらに金属へらなどでの摩耗や傷つきによる性能低下を改善できる。

【0175】(b) 家庭用電気食品粉碎機、電気フードクラッシャー、台所電気式肉ひき機、台所用電気式ブレンダーおよび台所用電気式ミキサーなどの電気式フードプロセッサなどの内面ならびに羽根など。

【0176】これらにおいては、本発明の調理機器用複合材のもつ非粘着性(野菜や肉汁に対する)および防汚性をとくに効果的に利用することができる。

【0177】③ガステーブル

(a) ガスボンベ組込式ガスコンロなどのガスコンロの天板、側面、表面およびそれらの汁受皿覆いの表面など。

【0178】これらにおいては、本発明の調理機器用複合材のもつ非粘着性(油汚れに対する)、耐熱性および透明性(色、模様などに関する意匠性)をとくに効果的

に利用することができ、さらにたわしなどで磨いたばあいの摩耗や傷つきによる性能低下を改善できる。

【0179】④トースター、レンジなどを含むオープンレンジ類

(a) 業務用オープン、電気オープン(業務用を含む)、業務用温蔵庫付電気オープン、業務用炊事オープン、業務用炊事レンジなどのオープン(台所用レンジ)、業務用バン焼きがま、家庭用自動バン焼き器などの製パン用オープン、トースター、パン用トースターなどの電気オープントースターおよび業務用電子レンジ、電子オープンレンジなどの電子レンジの内面(金属部分)ならびにレンジ用パンなど。

【0180】これらにおいては、本発明の調理機器用複合材のもつ非粘着性(油や焦げつきに対する)、防汚性、耐熱性をとくに効果的に利用することができ、さらにへらやたわしなどでの摩耗や傷つきを改善できる。

【0181】(b) 前記(a)にあげたオープンレンジ類の扉内面など。

【0182】これらにおいては、本発明の調理機器用複合材のもつ非粘着性、耐熱性、透明性、および電子レンジのばあいは耐エネルギー線性をとくに効果的に利用することができる。

【0183】⑤鍋および釜

(a) ガラス鍋、ホーロー鍋、アルミ鍋、電気式揚げなべ、電気てんぷら鍋、電気式圧力なべおよび電気式圧力シチューなべなどの鍋ならびに釜などの内面など。

【0184】これらにおいては、本発明の調理機器用複合材のもつ非粘着性(焦げつき、こびりつき汚れ、前記揚げなべおよびてんぷら鍋にあっては油に対する)および耐熱性をとくに効果的に利用することができ、さらにへらやたわしなどでの摩耗や傷つきを改善できる。

【0185】(b) 前記(a)にあげた鍋および釜の蓋など。

【0186】これらにおいては、本発明の調理機器用複合材のもつ前記(a)にあげた性質のほか、透明性をとくに効果的に利用することができる。

【0187】⑥生ごみ処理機

家庭用調理くず処理機、生ごみの堆肥化装置などの調理くず(廃棄物)処理機の内面など。

【0188】これらにおいては、本発明の調理機器用複合材のもつ非粘着性および防汚性をとくに効果的に利用することができる。

【0189】⑦その他の加熱調理機器

(a) ホットプレート加熱面および蓋など。

【0190】これらにおいては、本発明の調理機器用複合材のもつ非粘着性(焦げつき、こびりつき汚れに対する)、耐熱性および蓋にあっては透明性をとくに効果的に利用することができ、金属へらなどでの摩耗や、傷つきによる性能低下、外観悪化を改善できる。

【0191】(b) 電磁レンジ、電磁コンロなどの電磁

調理機の調理面など。

【0192】これらにおいては、本発明の調理機器用複合材のもつ非粘着性、耐熱性および透明性をとくに効果的に利用することができ、たわしなどによる摩耗や傷つきを改善できる。

【0193】(c)業務用食品蒸器などの電気蒸し器などの内面、扉内面および蓋など。

【0194】これらにおいては、本発明の調理機器用複合材のもつ非粘着性、防汚性、耐熱性および耐スチーム性をとくに効果的に利用することができ、たわしなどによる摩耗や傷つきを改善できる。

【0195】(d)業務用茹で麺器の内面および蓋など。

【0196】これらにおいては、本発明の調理機器用複合材のもつ非粘着性、防汚性、耐熱性および耐熱水性をとくに効果的に利用することができ、たわしなどによる摩耗や傷つきを改善できる。

【0197】(e)業務用調理焼物器の内面、内面(金属部分)、扉内面およびレンジ用パンなど。

【0198】これらにおいては、本発明の調理機器用複合材のもつ非粘着性(焦げつき、こびりつき汚れに対する)および耐熱性をとくに効果的に利用することができ、たわしなどによる摩耗や傷つきを改善できる。

【0199】(f)業務用食器、食缶洗浄機などの内面など。

【0200】これらにおいては、本発明の調理機器用複合材のもつ非粘着性、防汚性および耐熱水性をとくに効果的に利用することができる。

【0201】(g)業務用温蔵庫の内面および扉内面など。

【0202】これらにおいては、本発明の調理機器用複合材のもつ非粘着性、防汚性、透明性および耐熱性をと

くに効果的に利用することができる。

【0203】さらに、本発明の調理機器用複合材を好ましく適用できる前記以外の調理機器としてはつぎのようなものもあげられる。

【0204】前記①(b)の範囲のものとして、粥調理機、ライスウォーマーなど。

【0205】前記②(a)の範囲のものとして、各種調理用具(薄切り用など)、調理道具、調理機械器具、調理用装置(食品用など)、調理用鉄板、調理用機器および設備、バーベキュー用具、食品加工機械器具(加圧装置付きなど)、チョコレート製造機およびそれに付随する原料処理用温調器具など。

【0206】前記②(b)の範囲のものとして、合成調理機、ベジタブルスライサー、フードスライサー、ピーラー、サイの目カッター、フードカッター、ミートチョッパー、ミートスライサー、ミートテンダライザー、カッターミキサー、ミキサー、フードミキサー、ブレン、りんご調理機、連続割卵機、豆腐切断食品成形機、パン粉付け機、野菜洗浄機など。

【0207】前記③の範囲のものとして、ローレンジ、テーブルコンロ、電気レンジ、ガスレンジ、ガステーブル、電気テーブルなど。

【0208】前記④の範囲のものとして、ガスサラマダー、電気サラマダー、コンベクションオーブン、製パン製ホイロなど。

【0209】前記⑤の範囲のものとして、中華なべ、片手なべ、両手なべ、ガスフライヤー、天ぷらフライヤー、オイルフィルターユニット、そば鍋、回転鍋など。

【0210】前記⑥の範囲のものとして、ぎょうざ焼き器、電磁ローレンジ、ガス蒸器、蒸気蒸器など。

【0211】

【表1】

表 1

製品 分類	代表的 最終製品	課題 (具体的ニーズ)	従来技術の問題点	本発明の効果
ジャー・ ポット	電気ポット	湯垢の防汚性、耐熱水性、抗菌性	プライマーが必要、加工性、意匠性がわるい、 摩耗、傷つきやすい (耐久性不足)	接着性、加工性 (プライマー不要)、 耐摩耗性、耐傷付き性、硬さ
	電気炊飯 ジャー	御飯粒・焦げ付きの非粘着性、耐熱性	プライマーが必要、加工性、意匠性がわるい、 摩耗、傷つきやすい (耐久性不足)	接着性、加工性 (プライマー不要)、 耐摩耗性、耐傷付き性、硬さ
調理機器	フライパン	焦げ付き・こびり付き汚れの非粘着性、防汚性、 耐熱性	加工性、透明性、意匠性がわるい、 摩耗、傷つきやすい (耐久性不足)	接着性、加工性 (プライマー不要)、 透明性、意匠性が向上、耐摩耗性、 耐傷付き性、硬さ
	電気式 フードプロ セッサ	野菜や肉の血痕に対する非粘着性、防汚性	加工性、透明性、意匠性がわるい	接着性、加工性 (プライマー不要) 向上、 透明性、意匠性が向上
ガスデー ブル	ガスコンロ	油汚れの非粘着性、耐熱性、 透明性、意匠性 (色、模様)	加工性、意匠性がわるい、 傷つきやすい (外観低下)	接着性、加工性 (プライマー不要)、 透明性、意匠性の向上、耐摩耗性、 耐傷付き性、硬さ
オーブン レンジ類 (トース ター、 レンジ)	オーブン (台所用 レンジ)	油・焦げ付きの非粘着性、防汚性、耐熱性、 非粘着性、透明性	加工性、耐熱・耐久性がわるい、ふき取り性が わるい (フッ素樹脂処理品はない)、透明性が わるい (耐油性不足)	接着性 (加工性)、意匠性が向上、 透明性、耐摩耗性、耐傷付き性、硬さ
	製パン用 オーブン	油・焦げ付きの非粘着性、防汚性、耐熱性、 非粘着性、透明性	加工性、耐熱・耐久性がわるい、ふき取り性が わるい (フッ素樹脂処理品はない)、透明性が わるい (耐油性不足)	接着性 (加工性)、意匠性が向上、 透明性、耐摩耗性、耐傷付き性、硬さ
	電気 オーブン トースター	油・焦げ付きの非粘着性、防汚性、耐熱性、 非粘着性、透明性	加工性、耐熱・耐久性がわるい、ふき取り性が わるい (フッ素樹脂処理品はない)、透明性が わるい (耐油性不足)	接着性 (加工性)、意匠性が向上、 透明性、耐摩耗性、耐傷付き性、硬さ
	電子レンジ	非粘着性、耐熱性、耐エネルギー線性、透明性	加工性、耐熱・耐久性がわるい、ふき取り性が わるい (フッ素樹脂処理品はない)、透明性が わるい (耐油性不足)	接着性 (加工性)、耐熱・耐久性、 透明性維持、耐摩耗性、耐傷付き性、 硬さ

表 2

製品 分類	代表的 最終製品	課題 (具体的ニーズ)	従来技術の問題点	本発明の効果
鏡、並	ガラス鏡	焦げ付き、こびり付き汚れの非粘着性、耐熱性、 透明性	ふき取り性がわるい(フッ素樹脂処理品はない)、 耐熱性、透明性がわるい、摩耗、傷つきやすい (耐久性不足)	接着性(加工性)、透明性、耐摩耗性、 耐傷付き性
	電気式揚げ なべ	油の非粘着性、耐熱性、透明性	加工性、意匠性、耐熱性、 ふき取り性がわるい(フッ素樹脂処理品はない)、 透明性がわるい、摩耗、傷つきやすい(耐久性 不足)	接着性、加工性(プライマー不要)、 透明性、耐摩耗性、耐傷付き性
	電気式圧力 なべ	焦げ付き、こびり付き汚れの非粘着性、耐熱性、 透明性	加工性、意匠性、耐熱性、 ふき取り性がわるい(フッ素樹脂処理品はない)、 透明性がわるい、摩耗、傷つきやすい(耐久性 不足)	接着性、加工性(プライマー不要)、 透明性、耐摩耗性、耐傷付き性
	電気式圧力 シチュー なべ	焦げ付き、こびり付き汚れの非粘着性、耐熱性、 透明性	加工性、意匠性、耐熱性、 ふき取り性がわるい(フッ素樹脂処理品はない)、 透明性がわるい、摩耗、傷つきやすい(耐久性 不足)	接着性、加工性(プライマー不要)、 透明性、耐摩耗性、耐傷付き性

表 3

製品分類	代表的最終製品	課題 (具体的ニーズ)	従来技術の問題点	本発明の効果
その他 加熱調理 器	ホット プレート	焦げ付き、こびり付き汚れの非粘着性、耐熱性、 非粘着性、透明性	加工性、耐熱性、摩擦、傷つきやすい (耐久性)、 ふき取り性がわるい (フッ素樹脂処理品はない)、 透明性がわるい	接着性、加工性 (プライマー不要)、 耐熱性、耐摩擦性、耐傷付き性、透明 性、硬さ
	電圧調理機	非粘着性、耐熱性、透明性	加工性、摩擦、傷付きやすい (耐久性)	接着性、加工性 (プライマー不要)、 透明性、耐摩擦性、耐傷付き性、硬さ
	電気蒸し器	非粘着性、防汚性、耐熱性、耐スチーム性	加工性、摩擦、傷付きやすい (耐久性)	接着性、加工性 (プライマー不要)、 耐摩擦性、耐傷付き性、硬さ
	業務用 茹で鍋器	非粘着性、防汚性、耐熱性、耐熱水性	加工性、摩擦、傷付きやすい (耐久性)	接着性、加工性 (プライマー不要)、 耐摩擦性、耐傷付き性、硬さ
	業務用 調理減压器	焦げ付き・こびり付き汚れの非粘着性、耐熱性	加工性、耐熱性、摩擦、傷付きやすい (耐久性)	接着性、加工性 (プライマー不要)、 透明性、耐摩擦性、耐傷付き性、硬さ
	業務用 食器・食缶 洗浄機	非粘着性、防汚性、耐熱水性	加工性、意匠性	接着性、加工性 (プライマー不要)
	業務用 冷蔵庫	非粘着性、防汚性、透明性、耐熱性	加工性、意匠性、透明性	接着性、加工性 (プライマー不要)
生ごみ 処理機	調理くず 処理機	非粘着性、防汚性	加工性、意匠性	接着性、加工性 (プライマー不要)

表 4

製品 分類	代表的 最終製品	類似製品	適用部分	基材の具体例	好ましい 重合体*	金属 酸化物	適用形態	その他類似品
ジャー・ ポット	電気ポット	電気式湯沸かし	内面 内面	金属 (アルミ、ガ ルバニウム鍍板)	I、II	Si、Al、 Ti	塗料	
	電気炊飯 ジャー	炊飯器 (ガス、電気) 炊飯器 (洗米機構を有する 業務用)	内釜内面 内釜内面 内釜内面	金属 (アルミ、ガ ルバニウム鍍板) 金属 金属	I、II	Si、Al、 Ti	塗料	粥調理機、ライスウォーマー
調理機器	フライパン	バット ボール まな板 調理用・家庭用手動ミキサー ざる 包丁 パン用モルダー パン用リバーシースhirt パン用分割丸め機 米びつ	表面 表面 内面 表面 表面 表面 表面 表面 表面 表面 表面 内面	金属 SUS アルミ SUS 樹脂 木材 樹脂 樹脂 SUS SUS SUS SUS 金属 金属 金属	I、II、 III	Si、Al、 Ti	塗料	調理用具 (薄切り用) 調理用具 調理器具 調理器具器具 電気式調理用具 電気式調理板 調理用の機器および設備 バーベキュー用具 食料加工機械器具 (加圧装置付)
	電気式 フードプロ セッサ	家庭用電気食品粉砕機 電気フードクラッシャー 台所電気式肉ひき機 台所用電気式ブレンダー 台所電気式ミキサー	内面 内面 羽根 内面 羽根 内面 羽根 内面 羽根 内面 羽根 内面 羽根	金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属 金属	I、II、 III	Si、Al、 Ti	塗料	合成調理機、ベジタブルスライサー、 フードスライサー、ピーラー サイの目カッター、フードカッター ミートチョッパー、ミートスライサー ミートチョッパー、ミートスライサー ミートスライザー、カッターミキサー ミキサー、フードミキサー、ブレンダー りんご調理機、連続印刷機、豆腐切斷機 食品成形機、パン粉付け機、野菜洗浄機

* 本発明の旨能基含有フッ素エチレン性重合体 (A)

5 表

[illegible]

* 本発明の官能基含有フッ素エチレン性重合体 (A)

表 6

製品 分類	代表的 最終製品	類似製品	適用部分	基材の具体例	好ましい 重合体*	金属 酸化物	適用形態	その他類似品
オープン レンジ類 (トース ター、 レンジ)	電気 オーブ ン トース ター	トースター パン用トースター	内面(金属部分) 扉内面	金属 ガラス	I、II	Si、Al、 Ti	塗料	
			内面(金属部分) 扉内面	金属 ガラス				
			内面(金属部分) 扉内面	金属 ガラス				
	電子レンジ	業務用電子レンジ 電子オーブンレンジ 炊飯具(電子レンジ用)	内面(金属部分) 扉内面 内面(金属部分) 扉内面 内面(金属部分) 扉内面 内面(金属部分) 扉内面	金属 ガラス 金属 ガラス 金属 ガラス 金属 ガラス 金属 ガラス	I、II	Si、Al、 Ti	塗料	
鍋、釜	ガラス鍋	ホーロー鍋 アルミ鍋	内面 内面	ガラス 蓋 蓋 蓋				
			なべ内面 なべ内面 なべ内面 なべ内面	金属 ガラス 金属 ガラス				
	電気式揚げ なべ	電気てんぷら鍋	なべ内面	金属 ガラス	I、II	Si、Al、 Ti	塗料	中華なべ、片手なべ、 両手なべ ガスフライヤー、電磁フ ライヤー、天ぷらフライ ヤー、オイルフィルター ユニット
	電気式圧力 なべ		なべ内面 なべ内面 なべ内面	金属 ガラス				
	電気式圧力 シチュー なべ		なべ内面 なべ内面	金属 ガラス				
			なべ内面	金属 ガラス	I、II	Si、Al、 Ti	塗料	そば鍋、回鍋鍋

* 本発明の官能基含有フッ素エチレン性重合体 (A)

表 7

製品 分類	代表的 最終製品	類似製品	適用部分	基材の具体例	好ましい 重合体*	金属 酸化物	適用形態	その他類似品
その他 加熱調理 器	ホット プレート		加熱面	金属	I、II	Si、Al、 Ti	塗料	ぎょうぎ焼き器
	電磁調理機	電磁レンジ、電磁コンロ	調理面	金属	I、II	Si、Al、 Ti	塗料	電磁ローレンジ
	電気蒸し器	業務用食品蒸器	内面 扉内部 内面 蓋	金属 金属 金属 金属	I、II	Si、Al、 Ti	塗料	ガス蒸器、電気蒸器
	業務用 茹で罐器		内面 蓋	金属	I、II	Si、Al、 Ti	塗料	
	業務用 調理焼物器	業務用調理焼き物器	内面 内面(金属部分) レンジ用パン	金属 金属 金属	I、II	Si、Al、 Ti	塗料	
	業務用 食器・食仕 洗浄機		内面	金属	I、II、 III	Si、Al、 Ti	塗料	
	業務用 温蔵庫		内面	金属	I、II、 III	Si、Al、 Ti	塗料	解凍庫、フードウォー マー、スーパマーケット、 コーヒーマーカ、 ティースーパー、 ジュースディスプレイ、 みそけディスプレイ、 パンサー、 酒類器
	調理くず 処理機	調理くず(廃棄物)処理機 家庭用調理くず処理機 生ごみの堆肥化装置	内面 内面 内面 内面	金属 金属 金属 金属	I、II、 III	Si、Al、 Ti	塗料	

* 本発明の官能基含有フッ素エチレン性重合体 (A)

【0218】

【実施例】つきに、本発明の複合材について実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

【0219】製造例1

(ヒドロキシル基を有しているPFAからなる水性ディスプレイの製造) 攪拌機、バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた3リットルガラスライニング製オートクレープに純水1500ml、パーフルオロオクタン酸アン

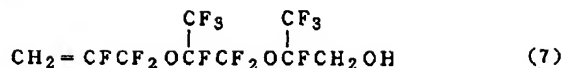
50

モニウム9.0g、パラフィン60gを入れ、窒素ガスで充分置換したのち、真空にし、エタンガス20mlを仕込んだ。

【0220】ついで、パーフルオロー(1, 1, 9, 9-テトラハイドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサ-8-ノネノール)(式(7))

【0221】

【化8】



【0222】の1.9g、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（PPVE）16.1gを窒素ガスを用いて圧入し、系内の温度を70℃に保った。

【0223】攪拌を行ないながらテトラフルオロエチレンガス（TFE）を内圧が8.5kgf/cm²Gとなるように圧入した。

【0224】について、過硫酸アンモニウム0.15gを水5.0gに溶かした溶液を窒素を用いて圧入して反応を開始した。

【0225】重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、7.5kgf/cm²Gまで低下した時点でテトラフルオロエチレンガスで8.5kgf/cm²Gまで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。

【0226】テトラフルオロエチレンの供給を続けながら、重合開始からテトラフルオロエチレンガスが約40g消費されるごとに、前記のヒドロキシ基を有している含フッ素エチレン性単量体（前記式（7）で示される化合物）の0.96gを計9回（計8.64g）圧入して重合を継続し、重合開始よりテトラフルオロエチレンが約400g消費された時点で供給を止めオートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出し、青みかかった半透明の水性ディスパーション1978gをえた。

【0227】えられた水性ディスパーション中のポリマーの濃度は21.1%、動的光散乱法で測定した粒子径は97nmであった。

【0228】また、えられた水性ディスパーションの一部をとり凍結凝析を行ない、析出したポリマーを洗浄、乾燥し白色固体を単離した。えられた共重合体の組成は、¹⁹F-NMR分析、IR分析により、TFE/PPVE/（式（7）で示されるヒドロキシ基を有している含フッ素エチレン性単量体）=99.2/0.3/0.5モル%であった。

【0229】また赤外スペクトルは3620～3400cm⁻¹に-OHの特性吸収が観測された。

【0230】DSC分析により、Tm=313℃、DTGA分析により1%熱分解温度Td=357℃であった。高化式フローテスターを用いて2mm、長さ8mmのノズルを用い、372℃で予熱5分間、荷重7kgf/cm²でメルトフローレートを測定したところ1.5g/10minであった。

【0231】製造例2（ヒドロキシ基を有しているPFAからなる水性ディスパーションの製造）

製造例1と同じオートクレーブに純水1500ml、パーフルオロオクタン酸アンモニウム9.0g、パラフィン60gを入れ、窒素ガスで充分置換したのち真空にし、エタンガス20mlを仕込んだ。

【0232】について、パーフルオロー（1,1,9,9

ーテトラハイドロ-2,5-ビストリフルオロメチル-3,6-ジオキサ-8-ノネノール）（式（7）で示される化合物）3.6g、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（PPVE）16.5gを窒素ガスを用いて圧入し系内の温度を70℃に保った。

【0233】攪拌を行ないながらテトラフルオロエチレン（TFE）を内圧8.5kgf/cm²Gとなるように圧入した。

【0234】について、過硫酸アンモニウム0.15gを水5.0gに溶かした溶液を窒素を用いて圧入して反応を開始した。

【0235】重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、7.5kgf/cm²Gまで低下した時点で、テトラフルオロエチレンガスで8.5kgf/cm²Gまで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。

【0236】テトラフルオロエチレンの供給を続けながら重合開始からテトラフルオロエチレンガスが40g消費されるごとに、前記のヒドロキシ基を有している含フッ素エチレン性単量体（式（7）で示される化合物）の1.8gを計9回（計16.2g）を圧入して重合を継続し、重合開始よりテトラフルオロエチレンが400g消費された時点で供給を止めオートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出した。水性ディスパーション1997gをえた。えられた水性ディスパーション中のポリマーの濃度は22.1%、粒子径は141nmであった。

【0237】製造例1と同様にして、水性ディスパーションの一部をとり白色固体を単離した。

【0238】同様にしてえられた白色固体を分析したところ、TFE/PPVE/（式（7）で示されるヒドロキシ基を有している含フッ素単量体）

=98.2/0.7/1.1モル%

Tm=314℃

1%熱分解温度Td=366℃

メルトフローレート：1.3g/10min

なお、赤外スペクトルは3620～3400cm⁻¹に-OHの特性吸収が観測された。

【0239】製造例3（ヒドロキシ基を有しているPFAからなる水性ディスパーションの製造）

製造例1と同じオートクレーブに純水1500ml、パーフルオロオクタン酸アンモニウム9.0g、パラフィン60gを入れ、窒素ガスで充分置換したのち真空にし、エタンガス20mlを仕込んだ。

【0240】について、パーフルオロー（1,1,9,9-テトラハイドロ-2,5-ビストリフルオロメチル-3,6-ジオキサ-8-ノネノール）（式（7）で示される化合物）3.6g、パーフルオロ（プロピルビニル

エーテル (PPVE) 18.4 g を窒素ガスを用いて圧入し系内の温度を70℃に保った。

【0241】攪拌を行いながらテトラフルオロエチレン (TFE) を内圧8.5 kgf/cm²Gとなるように圧入した。

【0242】について、過硫酸アンモニウム0.15 g を水5.0 g に溶かした溶液を窒素を用いて圧入して反応を開始した。

【0243】重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、7.5 kgf/cm²Gまで低下した時点で、テトラフルオロエチレンガスで8.5 kgf/cm²Gまで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。

【0244】テトラフルオロエチレンの供給を続けながら重合開始からテトラフルオロエチレンガスが40 g 消費されるごとに、前記のヒドロキシル基を有している含フッ素エチレン性単量体 (式(7)で示される化合物) の3.6 g を計9回 (計32.4 g) を圧入して重合を継続し、重合開始よりテトラフルオロエチレンが400 g 消費された時点で供給を止めオートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出した。水性ディスパージョン1988 g をえた。えられた水性ディスパージョン中のポリマーの濃度は22.3%、粒子径は85 nmであった。

【0245】製造例1と同様にして、水性ディスパージョンの一部をとり白色固体を単離した。

【0246】同様にしてえられた白色固体を分析したところ、TFE/PPVE/(式(7)で示されるヒドロキシル基を有している含フッ素単量体) = 97.3/0.9/1.8モル%

Tm = 314℃

1%熱分解温度Td = 371℃

メルトフローレート: 1.1 g/10 min

なお、赤外スペクトルは3620~3400 cm⁻¹に-OHの特性吸収が観測された。

【0247】製造例4 (官能基を有していないPFAの水性ディスパージョンの合成)

製造例1において、パラフィン、パーフルオロ-(1, 1, 9, 9-テトラハイドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサ-8-ノネノール) (式(7)で示される化合物) を用いなかったこと以外は、製造例1と同様にして乳化重合を行い、官能基を含まないPFAの水性ディスパージョン1922 g をえた。

【0248】水性ディスパージョン中のポリマーの濃度は21.6%、粒子径は156 nmであった。

【0249】製造例1と同様に白色固体を単離し、分析した。

【0250】

TFE/PPVE = 99.3/0.7モル%

Tm = 317℃

1%熱分解温度Td = 479℃

メルトフローレート = 19.2 g/10 min

なお、赤外スペクトルでは-OHの特性吸収は観測されなかった。

【0251】実施例1

(1) 金属酸化物ゾルの調製

テトラエトキシシラン54 g、トリエトキシメチルシラン46 g、エタノール200 gを500 mlのビーカーに入れ室温で1時間攪拌した。つぎに、0.1 N塩酸水溶液50 gを加え50℃で3時間攪拌し、シリカゾル溶液をえた。

【0252】(2) コーティング液の調製

製造例3でえられたPFAのディスパージョン44.8 gのなかに前記(1)でえられたシリカゾル溶液87.5 gを加え室温で1時間攪拌し、コーティング液をえた。

【0253】(3) 塗布

前記(2)でえられたコーティング液を10 mlアブリケーターを用いてバイレックスガラス板上に塗布し、ウェット塗膜を形成した。

【0254】(4) 焼成

前記(3)でえられたウェット塗膜を室温にて風乾し、ガラス基板上的水やエタノールを乾燥させた後、大気下250℃にて60分間焼成し、約6 μmの被膜を有する試験板をえた。

【0255】(5) 試験

実施例1においてえられたコーティング液および被膜についてつぎの試験を行なった。

【0256】①コーティング液の分散安定性

前記(2)でえられたコーティング液を室温で3時間静置し、分散性を観察し、液全体が透明~半透明のときを「○」、液全体が白濁しているときを「△」、部分的に含フッ素共重合体が沈降しているかまたは液全体が凝析しているときを「×」として評価した。

【0257】②被膜の透明性

前記(4)でえられた焼成後の被膜の透明性をヘイズメーターによりヘイズ値を測定した。

【0258】③被膜の硬さ

JIS K5401にしたがい、鉛筆引っかき試験により室温での鉛筆硬度を測定した。

【0259】④密着性

JIS K5400にしたがって、被膜上にクロスカット100目を作りクロスカット面にセロハン粘着テープを貼りつけ、これを被膜に対して垂直方向に強く引っ張り、被膜の剥離状態を観察し、被膜の残り数/100で表示した。

【0260】⑤非粘着性試験

測定は室温にて行なった。図1に非粘着性試験に用いる試験片の概略斜視図を示す。試験板1は前述の(4)でえられた試験板であり、長さaは150 mm以上で、表面の汚れは、アセトンでふきとった。まず、18 mm幅

の粘着テープ2 (JIS Z 1522) を300mm 切り取り、150mmの長さaの部分だけを試験板1の上のせ、テープ2の上から JIS S 6050の消しゴムでこすり、圧着させて接着部分3をうる。残った150mmの部分には紙をはり(図示せず)、取り扱いしやすいようにした。圧着後約20分放置し、テープ20を試験板1に馴染ませた。テープ2を試験板1の端から幅b(25mm)のところまではがし、試験板1を引張試験機の下側のつかみ具へ取り付け付けた。剥がしたテープ2の先端を180°折り返し、上側つかみ具へ、テープ2が真っ直ぐ剥がれるように取り付け付けた。引張速度20mm/分で、試験機で試験板1からテープ2が剥がれる力を測定した。値はテープ2が滑らかに剥がれている部分の平均を測定値とした。

【0261】⑥被膜の撥水性

接触角計で前記被膜の対水接触角を測定した。

【0262】⑦耐摩耗試験

ネル布(綿300番)を用い1.5kg/4cm²の荷重にて、前記被膜を3000回摩擦した後の対水接触角を前記⑦と同様にして測定した。

【0263】前記試験の結果を表8に示す。

【0264】実施例2

製造例2でえられた含フッ素共重合体(A)の水性ディ

スパーションを用いて、表1に示す組成のコーティング液を実施例1と同様により調製した。

【0265】このコーティング液を6milのアブリケーターを用いて塗布したこと以外は、実施例1と同様にして塗布、焼成、試験を行なった。結果を表8に示す。

【0266】実施例3

製造例1でえられた含フッ素共重合体(A)の水性ディスパーションを用い、表1に示す組成のコーティング液を調製したこと以外は、実施例2と同様にしてコーティング液の調製、塗布、焼成、試験を行なった。結果を表8に示す。

【0267】比較例1

製造例4でえられた官能基を有していない含フッ素共重合体の水性ディスパーションを用い、表1に示す組成でコーティング液を調製したこと以外は、実施例1と同様にしてコーティング液の調製、塗布、焼成、試験を行なった。結果を表8に示す。

【0268】比較例2

含フッ素共重合体の水性ディスパーションを添加していないシリカゾル溶液のみを用いて、実施例1と同様にして塗布、焼成、評価を行なった。結果を表8に示す。

【0269】

【表8】

表 8

	実 施 例			比 較 例	
	1	2	3	1	2
含フッ素共重合体の水性ディスページョン	製造例3	製造例2	製造例1	製造例4	—
コーティング液の組成	44.8	45.2	47.1	46.2	—
	87.5	87.5	34.0	87.5	—
含フッ素共重合体の ディスページョン (g) シリカゾル溶液 (g)					
コーティング液の分散安定性	○	○	○	△～×	○
被膜中の組成 (重量%)	54	54	75	54	—
	46	46	25	46	100
シリカ成分					
被膜の膜厚 (μm)	6	3	3	6	5
被膜の透明性 ヘイズ値 (%)	0.07	0.1	3.6	20	0.06
被膜の硬さ	6H	—	—	6B	—
密着性	100/100	100/100	100/100	20/100	—
非粘着性 (kgf/10mm)	240	245	230	剝離	300
被膜の撥水性 対水接触角 (度)	110	105	110	90	73
被膜の耐摩耗性 摩耗試験後の対水接触角 (度)	88	80	96	51	34

【0270】表8の結果から明らかなように、本発明の被覆用組成物は分散安定性に優れ、該組成物からえられる被膜は硬く透明性、非粘着性、撥水性、耐摩耗性に優れていることがわかる。

【0271】実施例4
実施例1においてバイレックスガラス板にかえて、アセトンで脱脂した厚さ1.5mmの純アルミニウム板 (A1050P) を用いた以外は、実施例1と同様にしてコーティング液の調整、塗布、焼成を行ない、アルミニウム板上に被膜を形成した。透明で、下地のアルミが鮮かに写った意匠性の良好な被膜がえられた。

【0272】前記塗装板を用い、実施例1と同様にし、被膜の厚さ、密着性、非粘着性、撥水性の試験を行った。

【0273】比較例3

実施例4と同じアルミニウム板を80～120メッシュのサンドブラスト処理した後、プライマー (ダイキン工業 (株) 製、ポリフロンTFEエナメル EK-1959 DGN) をスプレー塗装を行ない、赤外乾燥炉で90℃で乾燥させ、プライマー層を設けた。

【0274】前記プライマー層上にPFA粉体塗料 (ダイキン工業 (株) 製、ネオフロン粉体塗料ACX-3

1)を静電塗装した後350℃で30分間焼成し、被膜を形成した。

【0275】プライマーの灰褐色の被膜がえられた。

【0276】前記PFA粉体塗装板を用いて、自指令4＊

＊と同様の試験を行った。結果を表2に示した。

【0277】

【表9】

表 9

	実施例 4	比較例 3
被膜の外観	透明	灰褐色
膜厚 (μm)	7	50
被膜の硬さ	7H	H
密着性	100/100	100/100
非粘着性 (kgf/10mm)	235	230
撥水性 対水接触角 (度)	115	102

【0278】

【発明の効果】本発明者らは、含フッ素共重合体に前記特定の官能基を導入し、金属酸化物および溶剤と組み合わせることによってえられる被覆用組成物、それを用いてえられる被膜について、つぎの効果を見出した。

【0279】①フッ素樹脂は、本来水や溶剤に対する親和性が低く、乳化剤を含む、フッ素樹脂微粒子のディスページョンにおいても、これを溶剤に添加することにより不安定となり凝析することが多いが、前記のように特定の官能基を導入することによって、官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)のディスページョンの分散安定性が向上し、本発明の被覆性組成物において用いるようなアルコール系溶剤に対しても凝析などしない安定な組成物をうることができた。

【0280】②また、金属酸化物ゾル(B-1)溶液の調製時や加水分解後の縮重合反応過程において、官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の官能基が金属酸化物ゾル(B-1)と部分的にでも反応に関与し、金属酸化物ゾル(B-1)と官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の分散安定性が向上した。

【0281】③塗布後の焼成工程における金属酸化物(B)の重縮合をさらに進める過程において、前記②と

20 同様な反応が起き、結合により被膜中の官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)と金属酸化物(B)(ゲル)との分散性、界面接着性、さらには基材との接着性が改善された。

【0282】以上のことにより、前記官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)と金属酸化物(B)からなる被膜はガラスのみならず金属、樹脂類、セラミックなど種々のものにほどこすことができ、各種の基材に強固に接着した調理機器に好適な複合材を与えるものである。

30 【0283】その結果、本発明の調理機器用複合材は、密着性の優れた被膜をその表面に有するものであり、撥水性、透明性のみならず、耐熱性、非粘着性、耐薬品性、低摩擦性、低屈折性、反射防止性などの性能を与えることができ、各種の調理機器に多大な付加価値を与えることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における非粘着性試験に供する試験片の概略斜視図である。

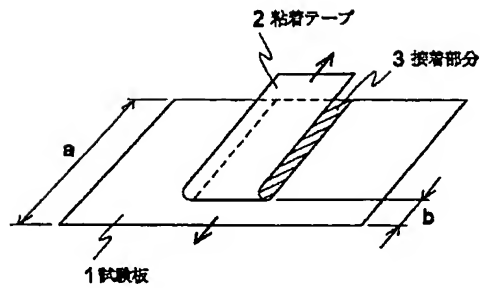
【符号の説明】

1 試験板

40 2 粘着テープ

3 接着部分

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

A 4 7 J 37/12

41/00

A 4 7 J 37/12

41/00

B 0 2 C 18/08

B 0 2 C 18/08

B

C 0 8 F 216/04

C 0 8 F 216/04

216/18

216/18

220/04

220/04

220/22

220/22

224/00

224/00

C 0 9 D 129/02

C 0 9 D 129/02

129/10

129/10

133/02

133/02

133/04

133/04

137/00

137/00

F 2 4 C 1/00

F 2 4 C 1/00

(72)発明者 久米川 昌浩

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン

工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 岡 憲俊

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン

工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 清水 哲男

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン

工業株式会社淀川製作所内